

SENSOR ELEMENT FOR DETERMINING THE OXYGEN CONCENTRATION
IN GAS MIXTURES AND METHOD FOR ITS MANUFACTURE

The present invention relates to a sensor element for determining the oxygen concentration in gas mixtures and a method for manufacturing it, according to the definition of the species in the independent claims.

5

Background Information

An oxygen sensor, which is also referred to as a broadband lambda probe, and is normally used today for controlling the air-fuel ratio of combustion mixtures for motor vehicle engines, is based on the interaction of an electrochemical pump cell and a concentration cell. With the aid of the electrodes of the pump cell, oxygen is pumped from a measuring gas chamber of the sensor into the exhaust gas stream, or from the exhaust gas stream into the measuring gas chamber. To this end, one of the pump electrodes is positioned in the measuring gas chamber, and one is positioned on the sensor-element outer surface exposed to the exhaust gas stream. The electrodes of the concentration cell are arranged so that one is also situated in the measuring gas chamber, but the other is situated in a reference gas channel normally filled with air. This set-up allows the oxygen potential of the measuring electrode in the measuring gas chamber to be compared with the reference oxygen potential of the reference electrode, in the form of a measurable voltage applied to the concentration cell. With regard to measuring technique, the pump voltage to be applied at the electrodes of the pump cell is selected so as to maintain a predetermined voltage value at the concentration cell. The pump current flowing between the electrodes of the pump cell is utilized as a measuring signal proportional to the oxygen concentration.

The measuring gas chamber and the reference gas channel are usually positioned in different planes of the sensor element, so that the reference gas channel is located underneath the measuring gas chamber. However, this requires at least one additional, solid electrolyte layer, which contains the reference gas channel. DE OS 196 47 144 A1 describes, at least as a variant, an element for measuring the air-fuel ratio, where the reference gas channel is situated in the same layer plane as the measuring gas chamber. However, in the case of such a layer, experience shows that a minimum layer thickness is dependent on stamping processes during manufacture the. In addition, the modified set-up of the gas chambers creates problems relating to measuring technique, since such a set-up i and ncreases the internal resistance of the concentration cell, and results in a one-sided loading of the measuring and reference electrodes.

Summary of the Invention

The sensor element and method according to the present invention, having the characterizing features of Claims 1 and 19, respectively, have the advantage that the layer thickness of the layer containing both the measuring gas chamber and the reference gas channel can be varied. Above all, one can attain a layer that has a very low layer thickness, or a layer having very filagree-like boundaries of the gas chambers contained therein, and having supporting elements not connected to the boundaries.

Advantageous further refinements and improvements of the sensor element mentioned in the independent claims are rendered possible by the measures specified in the dependent claims. The effect of adapting the partition situated between the measuring gas chamber and the reference gas channel, to

the geometry of the measuring electrode situated in the measuring gas chamber, is such, that only a small clearance exists between the measuring gas chamber and the reference gas channel, and therefore, the internal resistance of the sensor-element concentration cell is decreased. Furthermore, it is especially advantageous to design the reference electrode located in the reference gas channel, in such a manner, that, first of all, it adapts to the geometry of the partition between the measuring gas chamber and the reference gas channel, and secondly, its surface facing in the direction of the partition is as large as possible. This permits a uniform loading of the entire electrode surface, and decreases the electrical resistance of the concentration cell that is made of the measuring electrode and the reference electrode. This is achieved in an especially advantageous manner, when the measuring electrode is circular and the reference electrode is led around the measuring gas chamber, which is circular as well. In addition, the internal resistance of this sensor element's concentration cell exhibits an easily evaluable temperature dependence, which can be used to control the temperature of the sensor element.

In another exemplary embodiment, the measuring and pump electrodes, which are usually arranged separately in the measuring gas chamber, are advantageously combined into one electrode. This allows one layer plane to be dispensed with, and further simplifies the sensor design.

By appropriately designing the layer assembly, one can incorporate the resistance heater intended for the sensor element, into the sensor element, in such a particularly advantageous manner, that the resistance heater is equidistant from the two large surfaces of the sensor element. This results in low mechanical stresses, above all, on the heater-side edges of the sensor element, during the heating

phase and during operation.

Brief Description of the Drawing

5 An exemplary embodiment of the present invention is represented in the drawing, and explained in detail in the following description. Figure 1 shows a cross-section through the large surface of the sensor element according to the present invention, Figure 2 shows a longitudinal section
10 through the sensor element, along line II-II in Figure 1, Figures 3 and 4 show longitudinal sections through the sensor element according to a third and fourth exemplary embodiment, and Figures 5 and 6 show a cross-section through the large surface of the sensor element according to two additional
15 exemplary embodiments.

Exemplary Embodiments

Figures 1 and 2 show a basic design of a first specific
20 embodiment according to the present invention. Designated by reference numeral 10 is a planar sensor element of an electrochemical gas sensor, which, for example, has a plurality of solid electrolyte layers 11a, 11b, 11c, and 11d that conduct oxygen ions. In this context, solid electrolyte
25 layers 11a, 11c, and 11d are designed as ceramic foils, and form a planar ceramic body. They are made of a solid electrolyte material that conducts oxygen ions, such as ZrO_2 stabilized or partially stabilized by Y_2O_3 .

30 In contrast, solid electrolyte layer 11b is produced by screen-printing a pasty ceramic material, e.g. on solid electrolyte layer 11a. The solid electrolyte material used as a ceramic component of the pasty material is preferably the same as the one which makes up solid electrolyte layers 11a,
35 11c, and 11d.

The integrated form of the planar ceramic body of sensor element 10 is produced in a known manner, by laminating together the ceramic foils printed over with solid electrolyte layer 11b and functional layers, and by subsequently sintering the laminated structure.

Sensor element 10 contains two gas chambers, a measuring gas chamber 13 and a reference gas channel 15. These are situated in the same layer plane, e.g. 11b, and separated from each other in a gas-tight manner, by a partition 12. Reference gas channel 15 is put in contact with a reference gas atmosphere, by a gas intake 17 whose one end leads out of the planar body of sensor element 10. It has an end 16 on the side of the measuring gas chamber, and an end 18 on the side of the gas intake. Supporting elements 28 are integrated in the middle of reference gas channel 15, along a longitudinal axis of the sensor element. These permit the reference gas channel to have a wide design, without decreasing the rigidity of the sensor element. As an alternative, the reference gas channel can also be at least partially filled in with a porous ceramic material.

For example, measuring gas chamber 13 is designed to be circular, and is connected to the gas-mixture atmosphere by opening 25. Opening 25 is situated in solid electrolyte layer 11a, normal to the surface of sensor element 10.

An outer pump electrode 23, which can be covered by a porous protective layer 26, and can be arranged so as to encircle opening 25, is positioned on the large surface of sensor element 10 directly facing the measuring gas, on solid electrolyte layer 11a. Situated on the side of solid electrolyte layer 11a that faces the measuring gas chamber is corresponding inner pump electrode 20, which is designed to be circular as well, so as to be adapted to the circular geometry

of measuring gas chamber 13. Together, the two pump electrodes form a pump cell.

In measuring gas chamber 13, a measuring electrode 21 is located opposite to inner pump electrode 20. This measuring electrode may also have a circular design. Corresponding reference electrode 22 is situated in reference gas channel 15. In this context, the reference electrode can be formed on the side of reference gas channel 15 that points in the direction of the large surface of the sensor element exposed to the gas-mixture atmosphere, or the reference electrode can also be formed on the side of reference gas channel 15 that is opposite to the large surface of the sensor element exposed to the gas-mixture atmosphere. Measuring and reference electrodes 21, 22 form a Nernst or concentration cell together.

A porous diffusion barrier 27 is arranged inside measuring gas chamber 13, in front of inner pump electrode 20 and measuring electrode 21, in the diffusion direction of the measuring gas. Porous diffusion barrier 27 constitutes a diffusion resistor with regard to the gas diffusing towards electrodes 20, 21. In the case of a reference gas channel 15 filled with a porous ceramic material, diffusion barrier 27 and the filling of reference gas channel 15 may be made of the same material, in order to efficiently manufacture them in one method step.

Outer pump electrode 23 is contacted by a printed circuit trace 30, which is deposited on the surface of solid electrolyte layer 11a. Measuring electrode 21 and reference electrode 22 are contacted by printed circuit traces 31, 32, which are led between solid electrolyte layers 11b and 11c, and are connected to the large surface of the sensor element by plated-through holes not shown. All of the printed circuit traces are insulated from the solid electrolyte layers by insulation 35, which, for example, can be made of Al_2O_3 .

In order to ensure that the measuring gas components are brought into thermodynamic equilibrium at the electrodes, all of the electrodes used are made of a catalytically active material, such as platinum, the electrode material for all of the electrodes being applied as cermet in a manner known per se, in order to sinter the electrode material to the ceramic foils.

In addition, a resistance heater 40 is situated between solid electrolyte layers 11c and 11d, and is embedded in electrical insulation 41, e.g. made of Al_2O_3 . Sensor element 10 is heated to the appropriate operating temperature of, e.g. 750°C , by resistance heater 40.

Together, inner and outer pump electrodes 20, 23 form a pump cell. This transports oxygen out of and into measuring gas chamber 13. Measuring electrode 21 and reference electrode 22 are interconnected as a concentration cell. This allows the oxygen potential of measuring electrode 21, which is a function of the oxygen concentration in measuring gas chamber 13, to be directly compared to the constant oxygen potential of reference electrode 22, in the form of a measurable electrical voltage. The level of the pump voltage to be applied to the pump cell is selected in such a manner, that a constant voltage, e.g. 450 mV, exists at the concentration cell. The pump current flowing between the electrodes of the pump cell is utilized as a measuring signal proportional to the oxygen concentration in the exhaust gas.

As already mentioned at the outset, the problem with this overall set-up is that the parallel arrangement of the gas chambers markedly increases the internal resistance of the concentration cell. This is caused by the longer path that the charge carriers must cover inside the solid electrolyte. For this reason, measuring and reference electrodes 21, 22 are

spatially arranged to be as close as possible to each other. This is primarily rendered possible by the screen-printing technique used in manufacturing the sensor element, since, in this manner, partition 12 can be designed to be very thin. The relatively short distance of the two electrodes from each other results in an internal resistance of the concentration cell, which is only slightly increased in comparison with conventional sensors, and can be used to regulate the temperature of the sensor element.

The sharply one-sided loading of the measuring and reference electrodes, in comparison with conventional types of sensors having the gas chambers arranged one over another, represents an additional problem. Since the charge carriers inside the solid electrolyte prefer the shortest path between the two electrodes, the compartments of measuring and reference electrodes 21, 22 facing the other respective electrode are the most highly loaded. This fact is particularly taken into account by adapting the geometry of reference gas channel 15 and reference electrode 22. Along these lines, reference electrode 22 is designed in such a manner, that its top surface reaches its maximum dimension at the end of reference channel 15 on the side of the measuring gas, so that the center of mass of the electrode surface is shifted as closely as possible to the center point of measuring electrode 21.

A second exemplary embodiment is represented in Figure 3. In this exemplary embodiment, both reference gas channel 15 and reference electrode 22 are led around measuring gas chamber 13. In this manner, the two form a segment of a circular ring. This enlarges the compartment of reference electrode 22 on the measuring-gas side, and reduces the load on the electrode. In the d.c. operation used to control the pump voltage, the reference electrode does need to be in direct contact with the reference gas atmosphere. However, the sensor-element

temperature control, which is based on determining the internal resistance of the Nernst cell, can also be implemented using a.c. voltage. In this case, the contact with the reference gas atmosphere is not necessary. Therefore, it is sufficient when only a part of the reference-electrode surface is directly exposed to the reference gas atmosphere. This allows the sensor design represented in Figure 3 to be simplified, as shown in Figure 4. Reference electrode 22 does continue to be led around measuring gas chamber 13 in a circular ring segment, but reference gas channel 15 does not.

In addition, the spatial dimensions of measuring electrode 21 are not restricted by the size of measuring gas chamber 13. Figure 5 depicts a sensor design that includes a measuring electrode 21, whose dimensions extend beyond measuring gas chamber 13, and thus reduce the internal resistance of the Nernst cell. Two reference electrodes 22, 24 are also provided.

An additional exemplary embodiment is represented in Figure 6. It is possible to combine inner pump electrode 20 and measuring electrode 21 into measuring electrode 21a. If this measuring electrode 21a is situated on the side of solid electrolyte layer 11a that faces the gas chambers, as is also the case with reference electrode 22, then one can dispense with inserting solid electrolyte layer 11c, and the sensor design is simplified further. By selecting an appropriately thick, solid electrolyte layer 11d, it is then possible to integrate heating element 40 into the sensor element in such a manner, that it is equidistant from the two large surfaces of the sensor element, and is therefore arranged symmetrically. This sharply reduces the mechanical stresses occurring during the heating phase, above all, at the edges of the sensor element.

The sensor element according to the present invention and the method for manufacturing it are not limited to the specified, practical options for refinement, but rather further specific embodiments are conceivable, which contain one or more solid electrolyte layers produced, using a printing method.

What is claimed is:

1. A sensor element for determining the concentration of gas components in gas mixtures, in particular for determining the oxygen concentration in exhaust gases of internal combustion engines, comprising at least one pump cell which pumps oxygen into or out of a measuring gas chamber, as well as at least one concentration cell which has at least one reference electrode essentially arranged in a reference gas channel, the reference electrode interacting with a measuring electrode, the measuring gas chamber and the reference gas channel essentially being situated in the same layer plane, and the reference gas channel allowing contact with a reference gas atmosphere, wherein a partition (12), whose base is a ceramic paste applied to an adjacent, solid electrolyte foil, is arranged between the measuring gas chamber (13) and the reference gas channel (15).
2. The sensor element as recited in Claim 1, wherein the geometry of the partition (12) is largely adapted to the reference-gas-side boundary of the measuring electrode (21) situated in the measuring gas chamber (13).
3. The sensor element as recited in Claim 1 and 2, wherein the measuring electrode (21) has an annular design and is largely formed in the measuring gas chamber (13); and the partition (12) constitutes a segment of a circular ring.
4. The sensor element as recited in at least one of Claims 1 through 3, wherein the reference electrode (22) has a boundary on

the side of the measuring gas chamber, the boundary being largely adapted to the shape of the partition (12) boundary on the side of the reference gas.

5. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein the surface of the reference electrode (22) is tapered in its dimensions, from the end (16) of the reference gas channel (15) on the side of the measuring gas chamber, in the direction of the end (18) of the reference gas channel on the side of the gas intake, in such a manner, that the center of mass of the electrode surface approaches the center point of the measuring electrode (21) as closely as possible.
6. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein at least a section of the reference gas channel (15) and/or of the reference electrode (22) is at least partially led around the measuring gas chamber (13).
7. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein an inner pump electrode (20) of the pump cell is arranged in the measuring gas chamber (13), oppositely to the measuring electrode (21).
8. The sensor element as recited in at least one of Claims 1 through 6,
wherein the measuring electrode (21) situated in the measuring gas chamber (13) simultaneously forms an inner pump electrode (20) of the pump cell.
9. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,

wherein the measuring gas chamber (13) has at least one opening (25) on the large surface of the sensor element facing the gas mixture, the opening being essentially normal to the upper surface of the sensor element, and allowing the gas mixture to enter into the measuring gas chamber (13).

10. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein the measuring gas chamber (13) is designed to be circular, and the center point of the circle lies on the center line of the opening (25).
11. The sensor element as recited in Claim 10,
wherein the measuring electrode (21) and the inner pump electrode (20) are designed to be annular, and a diffusion barrier (27), which is annular as well, is arranged upstream in the diffusion direction of the gas mixture.
12. The sensor element as recited in one of the preceding claims,
wherein the reference electrode (22) is situated on the side of the reference gas channel (15) that points in the direction of the large surface of the sensor element exposed to the gas mixture atmosphere.
13. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein two diametrically opposed reference electrodes (22, 24) are situated in the reference gas channel (15).
14. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein a part of the measuring electrode (21) is

situated outside of the measuring gas chamber (13).

15. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein a part of at least one of the reference electrodes (22, 24) is situated outside of the reference gas channel (15).
16. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein the reference gas channel (15) is at least partially filled in with a porous ceramic material, which preferably corresponds to that of the diffusion barrier (27).
17. The sensor element as recited in at least one of the preceding claims,
wherein a first, solid electrolyte foil (11a) exposed to the gas mixture atmosphere, and a solid electrolyte layer (11b) containing the measuring and reference gas channels, are provided, and the solid electrolyte layer (11b) is directly applied to the solid electrolyte foil (11a).
18. The sensor element as recited in Claim 17,
wherein the solid electrolyte layer (11b) is connected to a second, solid electrolyte foil (11c), and this is connected to an additional, solid electrolyte foil (11d); and a heating element (40) is introduced between the second and the additional, solid electrolyte foils; and the layer thickness of the additional, solid electrolyte foil (11d) is dimensioned in such a manner, that the heating element (40) is essentially equidistant from the two large surfaces of the sensor element (10).

19. A method for manufacturing a sensor element as recited in at least one of Claims 1 through 18, wherein a solid electrolyte layer (11b) is applied to a solid electrolyte foil (11a) by screen-printing a pasty ceramic material, the solid electrolyte layer (11b) containing the measuring gas chamber (13) and the reference gas channel (15).
20. The method as recited in Claim 19, wherein a boundary for the measuring gas chamber (13) and the reference gas channel (15) is produced by the solid electrolyte layer (11b).
21. The method as recited in Claims 19 and 20, wherein at least one supporting element (28) is produced in the reference gas channel (15), using the solid electrolyte layer (11b).
22. The method as recited in Claims 19 through 21, wherein the pasty ceramic material contains the same solid electrolyte as the solid electrolyte foil (11a).
23. The method as recited in Claims 19 through 22, wherein a thermal treatment, by means of which the pasty ceramic material is converted into a ceramic form, is carried out after the printing procedure.

Abstract

A sensor element for determining the concentration of gas components in gas mixtures, especially for determining the oxygen concentration in exhaust gases of internal combustion engines. It contains a pump cell, which pumps oxygen into or out of a measuring gas chamber, as well as a concentration cell, which has a reference electrode situated in the reference gas channel, and has a measuring electrode. The measuring gas chamber and the reference gas channel are situated in the same layer plane of the sensor element, and are separated from each other by a partition, which is produced by applying a ceramic paste to an adjacent, solid electrolyte foil.

Figure 1

5

10

Sensorelement zur Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Gas-
gemischen und Verfahren zur Herstellung desselben

15 Die Erfindung betrifft ein Sensorelement zur Bestimmung der
Sauerstoffkonzentration in Gasgemischen und ein Verfahren zu
dessen Herstellung nach dem Oberbegriff der unabhängigen Ansprü-
che.

20 Stand der Technik

Eine heute üblicherweise zur Regelung des Luft-/Kraftstoffver-
hältnisses von Verbrennungsgemischen für Kraftfahrzeugmotoren
eingesetzte Sauerstoffsonde, auch als Breitband-Lambdasonde be-
25 zeichnet, basiert auf dem Zusammenspiel einer elektrochemischen
Pumpzelle und einer Konzentrationszelle. Mit Hilfe der Elektro-
den der Pumpzelle wird aus einem Meßgasraum des Sensors Sauer-
stoff in den Abgasstrom gepumpt oder vom Abgasstrom in den Meß-
gasraum. Dazu ist eine der Pumpelektroden im Meßgasraum und eine
30 auf der dem Abgasstrom ausgesetzten Außenfläche des Sensorele-
ments aufgebracht. Die Elektroden der Konzentrationszelle sind
so angeordnet, daß eine sich ebenfalls im Meßgasraum befindet,
die andere dagegen in einem üblicherweise mit Luft gefüllten Re-
ferenzgaskanal. Diese Anordnung ermöglicht den direkten Ver-
35 gleich des Sauerstoffpotentials der Meßelektrode im Meßgasraum

mit dem Referenz-Sauerstoffpotential der Referenzelektrode in Form einer an der Konzentrationszelle anliegenden, meßbaren Spannung. Meßtechnisch wird die an die Elektroden der Pumpzelle anzulegende Pumpspannung so gewählt, daß an der Konzentrations-
5 zelle ein vorbestimmter Spannungswert eingehalten wird. Als ein der Sauerstoffkonzentration proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

10 Üblicherweise sind Meßgasraum und Referenzgaskanal in unterschiedlichen Ebenen des Sensorelements angeordnet, so daß sich der Referenzgaskanal unterhalb des Meßgasraums befindet. Dies erfordert jedoch mindestens eine zusätzliche Festelektrolytschicht, die den Referenzgaskanal beinhaltet. In der
15 DE OS 196 47 144 A1 wird zumindest als Variante ein Element zur Erfassung des Luft-/Kraftstoffverhältnisses beschrieben, bei dem der Referenzgaskanal in derselben Schichtebene wie der Meßgasraum angeordnet ist. Für eine solche Schicht ist erfahrungsgemäß jedoch bedingt durch Stanzprozesse während der Herstellung eine
20 Mindestschichtdicke vorgegeben. Darüber hinaus ergeben sich durch die veränderte Anordnung der Gasräume Probleme meßtechnischer Art, da bei einer derartigen Anordnung der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt und es zu einer einseitigen Belastung der Meß- und Referenzelektrode kommt.

25 Vorteile der Erfindung

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das erfindungsgemäße Verfahren mit den jeweils kennzeichnenden Merkmalen der Ansprüche 1
30 und 19 haben den Vorteil, daß die Schicht, die sowohl Meßgasraum als auch Referenzgaskanal beinhaltet, in ihrer Schichtdicke variabel gestaltet werden kann. Es kann vor allem eine Schicht sehr geringer Schichtdicke bzw. eine Schicht mit sehr filigranen Begrenzungen der darin enthaltenen Gasräume, sowie mit nicht
35

mit den Begrenzungen zusammenhängenden Stützelementen erzielt werden.

5 Durch die in den Unteransprüchen aufgeführten Maßnahmen sind vorteilhafte Weiterbildungen und Verbesserungen des in den unab-
hängigen Ansprüchen angegebenen Sensorelements möglich. So be-
wirkt die Anpassung der Trennwand zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal an die Geometrie der im Meßgasraum angeordneten
10 Meßelektrode, daß zwischen Meßgasraum und Referenzgaskanal nur eine kurze räumliche Distanz existiert und damit eine Verringerung des Innenwiderstandes der Konzentrationszelle des Senorelements. Es ist weiterhin besonders vorteilhaft, die im Referenzgaskanal angeordnete Referenzelektrode so auszuführen, daß sie
zum einen sich der Geometrie der Trennwand zwischen Meßgasraum
15 und Referenzgaskanal anpaßt, zum anderen, daß sie ihre Oberfläche zur Trennwand hin möglichst groß wird. Dies ermöglicht eine gleichmäßige Beanspruchung der gesamten Elektrodenoberfläche und verringert den elektrischen Widerstand der aus Meßelektrode und Referenzelektrode bestehenden Konzentrationszelle. Dies wird be-
20 sonders vorteilhaft erreicht, wenn die Meßelektrode kreisförmig ist und die Referenzelektrode um den ebenfalls kreisförmigen Meßgasraum herumgeführt wird. Darüber hinaus zeigt der Innenwiderstand der Konzentrationszelle dieses Sensorelements eine gut auszuwertende Temperaturabhängigkeit, die sich zur Temperatursteuerung des Sensorelements heranziehen läßt.
25

Vorteilhaft ist gemäß einem weiteren Ausführungsbeispiel die Zusammenfassung der üblicherweise getrennt im Meßgasraum angeordneten Meß- und Pumpelektroden zu einer Elektrode. Dies ermög-
30 licht die Einsparung einer Schichtebene und vereinfacht den Senoraufbau weiter.

Besonders vorteilhaft ist es, durch eine entsprechende Gestaltung des Schichtaufbaus des Sensorelements den im Sensorelement
35 vorgesehenen Widerstandsheizler so in das Sensorelement einzuar-

beiten, daß der Widerstandsheizter von beiden Großflächen des Sensorelements gleich weit entfernt ist. Dies führt zu geringeren mechanischen Spannungen während des Aufheizvorgangs und des Betriebs, vor allem an den heizerseitigen Kanten des Sensorelements.

Zeichnung

Ein Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in der Zeichnung dargestellt und in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen Figur 1 einen Querschnitt durch die Großfläche des erfindungsgemäßen Sensorelements, Figur 2 einen Längsschnitt durch das Sensorelement gemäß der Linie II-II in Figur 1, Figur 3 und 4 Längsschnitte durch das Sensorelement gemäß einem dritten und vierten Ausführungsbeispiel und Figur 5 und 6 einen Querschnitt durch die Großfläche des Sensorelements gemäß zwei weiteren Ausführungsbeispielen.

Ausführungsbeispiele

Figur 1 und 2 zeigt einen prinzipiellen Aufbau einer ersten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. Mit 10 ist ein planares Sensorelement eines elektrochemischen Gassensors bezeichnet, das beispielsweise eine Mehrzahl von sauerstoffionenleitenden Festelektrolytschichten 11a, 11b, 11c und 11d aufweist. Die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d werden dabei als keramische Folien ausgeführt und bilden einen planaren keramischen Körper. Sie bestehen aus einem sauerstoffionenleitenden Festelektrolytmaterial, wie beispielsweise mit Y_2O_3 stabilisiertem oder teilstabilisiertem ZrO_2 .

Die Festelektrolytschicht 11b wird dagegen mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials beispielsweise auf der Festelektrolytschicht 11a erzeugt. Als keramische Komponente des pastösen Materials wird dabei bevorzugt dasselbe Festelektrolytma-

terial verwendet, aus dem auch die Festelektrolytschichten 11a, 11c und 11d bestehen.

5 Die integrierte Form des planaren keramischen Körpers des Sensorelements 10 wird durch Zusammenlaminiieren der mit der Festelektrolytschicht 11b und mit Funktionsschichten bedruckten keramischen Folien und anschließendem Sintern der laminierten Struktur in an sich bekannter Weise hergestellt.

10 Das Sensorelement 10 beinhaltet zwei Gasräume, einen Meßgasraum 13 und einen Referenzgaskanal 15. Diese sind in derselben Schichtebene, beispielsweise 11b, angeordnet und durch eine Trennwand 12 gasdicht voneinander getrennt. Der Referenzgaskanal 15 steht durch einen Gaseinlaß 17, der an einem Ende aus dem
15 planaren Körper des Sensorelements 10 herausführt, in Kontakt mit einer Referenzgasatmosphäre. Er weist ein meßgasraumseitiges Ende 16 und ein gaseinlaßseitiges Ende 18 auf. In der Mitte des Referenzgaskanals 15 sind entlang einer Längsachse des Sensorelements Stützelemente 28 integriert. Diese gestatten eine breite
20 Ausführung des Referenzgaskanals, ohne daß das Sensorelement an Stabilität verliert. Alternativ kann der Referenzgaskanal auch zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt werden.

25 Der Meßgasraum 13 ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt und steht über eine Öffnung 25 mit der Gasgemischatmosphäre in Verbindung. Die Öffnung 25 ist in der Festelektrolytschicht 11a senkrecht zur Oberfläche des Sensorelements 10 angebracht.

30 Auf der dem Meßgas unmittelbar zugewandten Großfläche des Sensorelements 10 ist auf der Festelektrolytschicht 11a eine äußere Pumpelektrode 23 angeordnet, die mit einer porösen Schutzschicht 26 bedeckt sein kann und die kreisringförmig um die Öffnung 25 herum angeordnet sein kann. Auf der dem Meßgasraum zugewandten
35 Seite der Festelektrolytschicht 11a befindet sich die dazugehö-

rige innere Pumpelektrode 20, die angepaßt an die kreisringförmige Geometrie des Meßgasraums 13 ebenfalls kreisringförmig ausgeführt ist. Beide Pumpelektroden bilden zusammen eine Pumpzelle.

5

Gegenüber der inneren Pumpelektrode 20 befindet sich im Meßgasraum 13 eine Meßelektrode 21. Auch diese ist beispielsweise kreisringförmig ausgeführt. Die dazugehörige Referenzelektrode 22 ist im Referenzgaskanal 15 angeordnet. Sie kann dabei auf der Seite des Referenzgaskanals 15 ausgebildet sein, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist, oder auch an der Seite des Referenzgaskanals 15, die entgegengesetzt zu der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements liegt. Meß- und Referenzelektrode 21, 22 bilden zusammen eine Nernst- bzw. Konzentrationszelle.

10

15

Innerhalb des Meßgasraums 13 ist in Diffusionsrichtung des Meßgases der inneren Pumpelektrode 20 und der Meßelektrode 21 eine poröse Diffusionsbarriere 27 vorgelagert. Die poröse Diffusionsbarriere 27 bildet einen Diffusionswiderstand bezüglich des zu den Elektroden 20, 21 diffundierenden Gases aus. Im Falle eines mit einem porösen keramischen Materials gefüllten Referenzgaskanals 15 besteht die Diffusionsbarriere 27 und die Füllung des Referenzgaskanals 15 beispielsweise aus dem gleichen Material, um eine rationelle Herstellung in einem Prozeßschritt zu ermöglichen.

20

25

30

Die äußere Pumpelektrode 23 wird durch eine Leiterbahn 30 kontaktiert, die auf der Oberfläche der Festelektrolytschicht 11a aufgebracht ist. Die Kontaktierung der Meßelektrode 21 und der Referenzelektrode 22 erfolgt über die Leiterbahnen 31, 32, die zwischen den Festelektrolytschichten 11b und 11c geführt und über nicht dargestellte Durchkontaktierungen mit der Großfläche des Sensorelements verbunden sind. Alle Leiterbahnen sind durch

die Isolierungen 35, die beispielsweise aus Al_2O_3 bestehen können, gegenüber den Festelektrolytschichten isoliert.

Um zu gewährleisten, daß an den Elektroden eine Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts der Meßgaskomponenten erfolgt, bestehen alle verwendeten Elektroden aus einem katalytisch aktiven Material, wie beispielsweise Platin, wobei das Elektrodenmaterial für alle Elektroden in an sich bekannter Weise als Cermet eingesetzt wird, um mit den keramischen Folien zu versintern.

Des weiteren ist ein Widerstandsheizler 40 zwischen den Festelektrolytschichten 11c und 11d angeordnet und in eine elektrische Isolation 41, beispielsweise aus Al_2O_3 , eingebettet. Mittels des Widerstandsheizlers 40 wird das Sensorelement 10 auf die entsprechende Betriebstemperatur von beispielsweise 750°C erhitzt.

Die innere und die äußere Pumpelektrode 20, 23 bilden zusammen eine Pumpzelle. Diese bewirkt einen Sauerstofftransport aus dem Meßgasraum 13 hinaus bzw. hinein. Die Meßelektrode 21 und die Referenzelektrode 22 sind als Konzentrationszelle zusammengeschaltet. Diese ermöglicht einen direkten Vergleich des von der Sauerstoffkonzentration im Meßgasraum 13 abhängigen Sauerstoffpotentials der Meßelektrode 21 mit dem konstanten Sauerstoffpotential der Referenzelektrode 22 in Form einer meßbaren elektrischen Spannung. Die Höhe der an die Pumpzelle anzulegenden Pumpspannung wird so gewählt, daß sich an der Konzentrationszelle eine konstante Spannung beispielsweise von 450 mV einstellt. Als ein der Sauerstoffkonzentration im Abgas proportionales Meßsignal wird der zwischen den Elektroden der Pumpzelle fließende Pumpstrom herangezogen.

Problematisch an dieser Gesamtanordnung ist, wie schon eingangs erwähnt, daß durch die parallele Anordnung der Gasräume der Innenwiderstand der Konzentrationszelle stark ansteigt. Dies ist

durch die größere Strecke bedingt, die die Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten zurücklegen müssen. Aus diesem Grund werden Meß- und Referenzelektrode 21, 22 räumlich so nahe wie möglich zueinander angeordnet. Dies wird vor allem durch das bei der Herstellung des Sensorelements angewandte Siebdruckverfahren ermöglicht, da so die Trennwand 12 sehr dünn gestaltet werden kann. Die relativ kurze räumliche Distanz beider Elektroden zueinander führt zu einem Innenwiderstand der Konzentrationszelle, der im Vergleich zu herkömmlichen Sensoren nur leicht erhöht ist und zur Temperaturregelung des Sensorelements herangezogen werden kann.

Ein weiteres Problem stellt die stark einseitige Belastung der Meß- und Referenzelektrode im Vergleich zu Sensoren herkömmlichen Typs mit übereinander angeordneten Gasräumen dar. Da die Ladungsträger innerhalb des Festelektrolyten den kürzesten Weg zwischen beiden Elektroden bevorzugen, sind die der jeweils anderen Elektrode zugewandten Kompartimente von Meß- und Referenzelektrode 21, 22 am stärksten belastet. Dieser Tatsache wurde durch die Anpassung der Geometrie des Referenzgaskanals 15 und der Referenzelektrode 22 besonders Rechnung getragen. So wird die Referenzelektrode 22 derart ausgestaltet, daß ihre Oberfläche ihre maximale Ausdehnung am meßgasseitigen Ende des Referenzkanals 15 erreicht, so daß sich der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche möglichst nahe an den Mittelpunkt der Meßelektrode 21 verlagert.

In Figur 3 ist ein zweites Ausführungsbeispiel dargestellt. In diesem wird der Referenzgaskanal 15 um den Meßgasraum 13 herumgeführt, desgleichen auch die Referenzelektrode 22. Beide bilden so einen Kreisringabschnitt. Dies führt zu einer Vergrößerung der meßgasraumseitigen Kompartimente der Referenzelektrode 22 und damit zu einer Entlastung der Elektrode.

Die Referenzelektrode benötigt zwar im Gleichstrombetrieb, der der Steuerung der Pumpspannung dient, einen direkten Kontakt mit

der Referenzgasatmosphäre. Die Temperaturregelung des Sensorelements, die auf einer Bestimmung des Innenwiderstandes der Nernstzelle beruht, kann jedoch auch mittels einer Wechselspannung erfolgen. Dabei ist der Kontakt mit der Referenzgasatmosphäre nicht nötig. Es genügt also, wenn nur ein Teil der Oberfläche der Referenzelektrode direkt der Referenzgasatmosphäre ausgesetzt ist. Dies ermöglicht, wie in Figur 4 dargestellt, eine Vereinfachung des in Figur 3 dargestellten Sensoraufbaus. Zwar wird die Referenzelektrode 22 weiterhin in einem Ringabschnitt um den Meßgasraum 13 herumgeführt, der Referenzgaskanal 15 jedoch nicht.

Auch die Meßelektrode 21 ist in ihrer räumlichen Ausdehnung nicht an die Größe des Meßgasraums 13 gebunden. Figur 5 zeigt einen Sensoraufbau, der eine Meßelektrode 21 beinhaltet, die in ihrer Ausdehnung über den Meßgasraum 13 hinausgeht und so den Innenwiderstand der Nernstzelle zusätzlich verringert. Zusätzlich sind zwei Referenzelektroden 22, 24 vorgesehen.

Eine weiteres Ausführungsbeispiel ist in Figur 6 dargestellt. Es ist möglich, die innere Pumpelektrode 20 und die Meßelektrode 21 zu einer Meßelektrode 21a zusammenzufassen. Wird diese Meßelektrode 21a wie auch die Referenzelektrode 22 auf der den Gasräumen zugewandten Seite der Festelektrolytschicht 11a angeordnet, so kann auf den Einbau der Festelektrolytschicht 11c verzichtet werden und der Sensoraufbau vereinfacht sich weiter. Es ist dann möglich, durch die Wahl einer entsprechend dicken Festelektrolytschicht 11d das Heizelement 40 so in das Sensorelement zu integrieren, daß es zu beiden Großflächen des Sensorelements den gleichen Abstand hat und somit symmetrisch angeordnet ist. Dies bewirkt eine starke Verringerung der während des Aufheizprozesses auftretenden mechanischen Spannungen, vor allem an den Kanten des Sensorelements.

Das erfindungsgemäße Sensorelement und das Verfahren zu seiner Herstellung sind nicht auf die aufgeführten konkreten Ausgestaltungsmöglichkeiten beschränkt, sondern es sind weitere Ausführungsformen denkbar, die eine oder mehrere mittels eines Druckvorgangs hergestellte Festelektrolytschichten beinhalten.

5

10

15 Ansprüche

20

25

30

1. Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von Gas-
komponenten in Gasgemischen, insbesondere zur Bestimmung der
Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbrennungsmotoren, mit
mindestens einer Pumpzelle, die Sauerstoff in einen Meßgasraum
hinein oder heraus pumpt, sowie mit mindestens einer Konzentra-
tionszelle, die mindestens eine im wesentlichen in einem Refer-
enzgaskanal angeordnete Referenzelektrode aufweist, die mit ei-
ner Meßelektrode zusammenwirkt, wobei sich der Meßgasraum und
der Referenzgaskanal im wesentlichen in derselben Schichtebene
befinden und wobei der Referenzgaskanal den Kontakt zu einer Re-
ferenzgasatmosphäre ermöglicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwi-
schen dem Meßgasraum (13) und dem Referenzgaskanal (15) eine
Trennwand (12) auf Basis einer auf einer benachbarten Festelek-
trolytfolie aufgetragenen keramischen Paste angeordnet ist.

2. Sensorelement nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**,
daß die Geometrie der Trennwand (12) weitgehend der referenz-
gasseitigen Begrenzung der im Meßgasraum (13) angeordneten

Meßelektrode (21) angepaßt ist.

3. Sensorelement nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßelektrode (21) kreisringförmig und weitgehend im Meßgasraum (13) ausgebildet ist und daß die Trennwand (12) einen Kreisringabschnitt bildet.

4. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Referenzelektrode (22) eine meßgasraumseitige Begrenzung aufweist, die weitgehend an den Verlauf der referenzgasseitigen Begrenzung der Trennwand (12) angepaßt ist.

5. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich die Oberfläche der Referenzelektrode (22) vom meßgasraumseitigen Ende (16) des Referenzgaskanals (15) in Richtung des gaseinlaßseitigen Endes (18) des Referenzgaskanals hin in ihrer Ausdehnung derart verjüngt, daß der Schwerpunkt der Elektrodenoberfläche dem Mittelpunkt der Meßelektrode (21) möglichst nahe kommt.

6. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens ein Teil des Referenzgaskanals (15) und/oder der Referenzelektrode (22) zumindest teilweise um den Meßgasraum (13) herumgeführt ist.

7. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Meßgasraum (13) der Meßelektrode (21) gegenüber eine innere Pumpelektrode (20) der Pumpzelle angeordnet ist.

8. Sensorelement nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß die im Meßgasraum (13) angeordnete Meßelektrode (21) gleichzeitig eine innere Pumpelektrode (20)

der Pumpzelle bildet.

9. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Meßgasraum (13) mindestens eine Öffnung (25) an der dem Gasgemisch zugewandten Großfläche des Sensorelements im wesentlichen senkrecht zu dessen Oberfläche aufweist, die den Zutritt des Gasgemisches in den Meßgasraum (13) ermöglicht.

10. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Meßgasraum (13) kreisförmig ausgeführt ist und der Mittelpunkt des Kreises auf der Mittelachse der Öffnung (25) liegt.

11. Sensorelement nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßelektrode (21) und die innere Pumpelektrode (20) kreisringförmig ausgeführt sind und daß in Diffusionsrichtung des Gasgemischs eine ebenfalls kreisringförmige Diffusionsbarriere (27) vorgelagert ist.

12. Sensorelement nach einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Referenzelektrode (22) an der Seite des Referenzgaskanals (15) angeordnet ist, die in Richtung der der Gasgemischatmosphäre ausgesetzten Großfläche des Sensorelements weist.

13. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß zwei sich gegenüberliegende Referenzelektroden (22, 24) im Referenzgaskanal (15) angeordnet sind.

14. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Meßelektrode (21) teilweise außerhalb des Meßgasraums (13) angeordnet ist.

15. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß mindestens eine der Referenzelektroden (22, 24) teilweise außerhalb des Referenzgaskanals (15) angeordnet ist.

16. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Referenzgaskanal (15) zumindest teilweise mit einem porösen keramischen Material ausgefüllt ist, das vorzugsweise dem der Diffusionsbarriere (27) entspricht.

17. Sensorelement nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine erste, der Gasgemischatmosphäre ausgesetzte Festelektrolytfolie (11a) und eine den Meß- und den Referenzgaskanal enthaltende Festelektrolytschicht (11b) vorgesehen ist und daß die Festelektrolytschicht (11b) direkt auf der Festelektrolytfolie (11a) aufgebracht ist.

18. Sensorelement nach Anspruch 17, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Festelektrolytschicht (11b) mit einer zweiten Festelektrolytfolie (11c) verbunden ist und diese mit einer weiteren Festelektrolytfolie (11d), und daß zwischen der zweiten und der weiteren Festelektrolytfolie ein Heizelement (40) eingearbeitet ist, und daß die Schichtstärke der weiteren Festelektrolytfolie (11d) so bemessen ist, daß das Heizelement (40) zu beiden Großflächen des Sensorelements (10) im wesentlichen den gleichen Abstand aufweist.

19. Verfahren zur Herstellung eines Sensorelements nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 18, **dadurch gekennzeichnet**, daß auf einer Festelektrolytfolie (11a) eine Festelektrolytschicht (11b) mittels Siebdruck eines pastösen keramischen Materials aufgebracht wird, wobei die Festelektrolytschicht (11b)

den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) beinhaltet.

20. Verfahren nach Anspruch 19, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) eine Begrenzung für den Meßgasraum (13) und den Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

21. Verfahren nach Anspruch 19 und 20, **dadurch gekennzeichnet**, daß mit der Festelektrolytschicht (11b) mindestens ein Stützelement (28) im Referenzgaskanal (15) erzeugt wird.

22. Verfahren nach Anspruch 19 bis 21, **dadurch gekennzeichnet**, daß das pastöse keramische Material denselben Festelektrolyten enthält wie die Festelektrolytfolie (11a).

23. Verfahren nach Anspruch 19 bis 22, **dadurch gekennzeichnet**, daß sich an den Druckvorgang eine Temperaturbehandlung anschließt, durch die das pastöse keramische Material in eine keramische Form überführt wird.

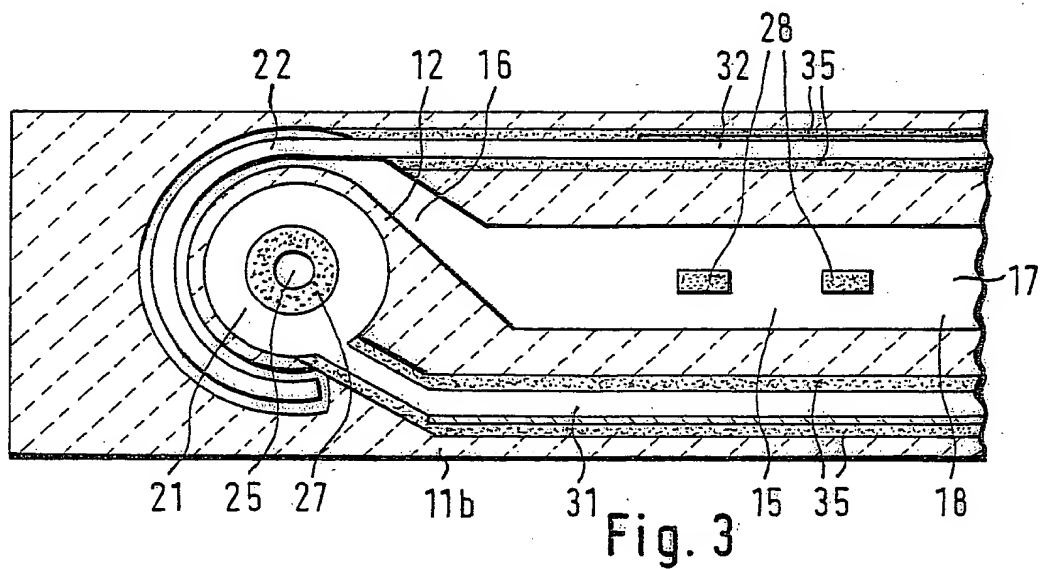
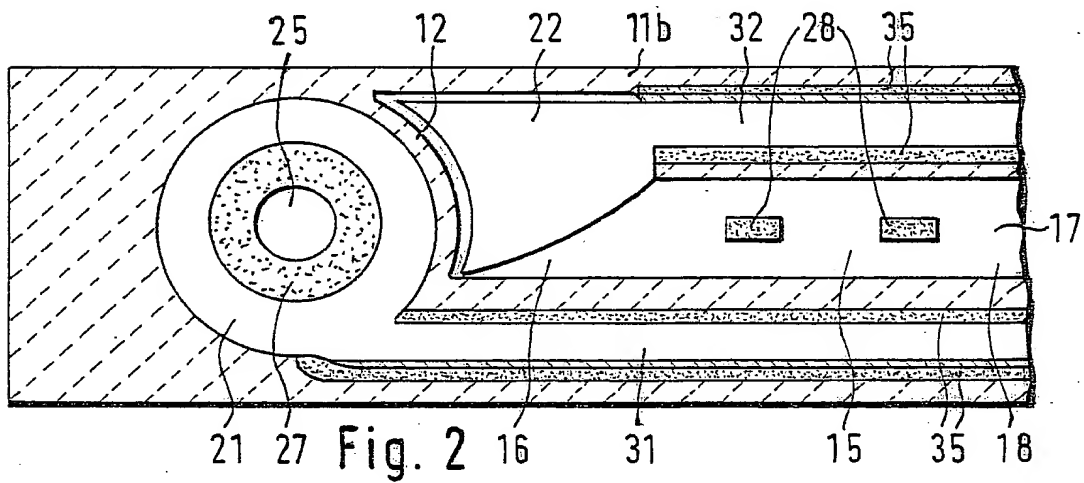
5

10

Zusammenfassung

15 Es wird ein Sensorelement zur Bestimmung der Konzentration von
Gaskomponenten in Gasgemischen vorgeschlagen, insbesondere zur
Bestimmung der Sauerstoffkonzentration in Abgasen von Verbren-
nungsmotoren. Es beinhaltet eine Pumpzelle, die Sauerstoff in
einen Meßgasraum hinein oder heraus pumpt, sowie eine Konzentra-
20 tionszelle mit einer in einem Referenzgaskanal angeordneten Re-
ferenzelektrode und einer Meßelektrode. Der Meßgasraum und der
Referenzgaskanal befinden sich in derselben Schichtebene des
Sensorelements und sind durch eine Trennwand voneinander ge-
trennt, die durch Auftragen einer keramischen Paste auf eine be-
25 nachbarte Festelektrolytfolie hergestellt wird.

Figur 1



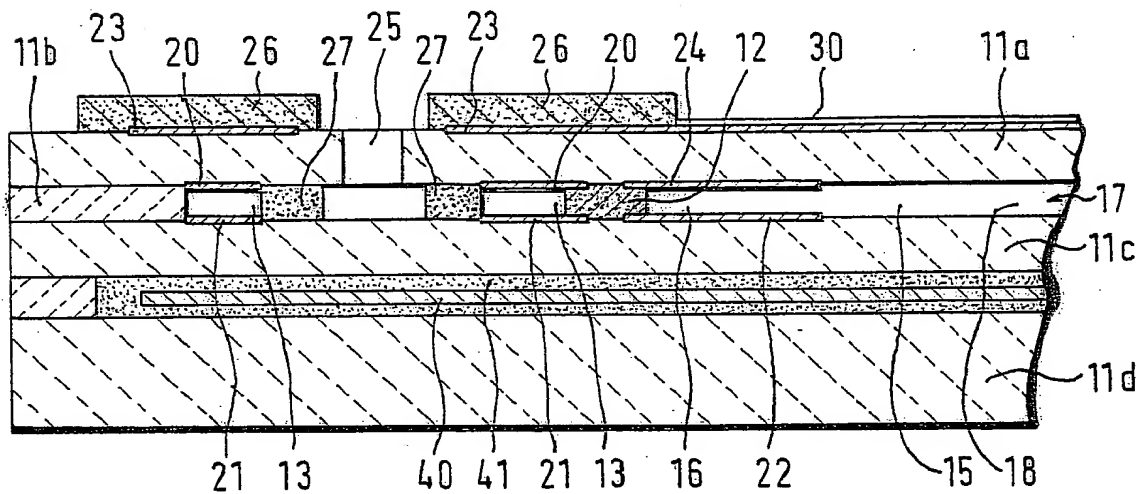
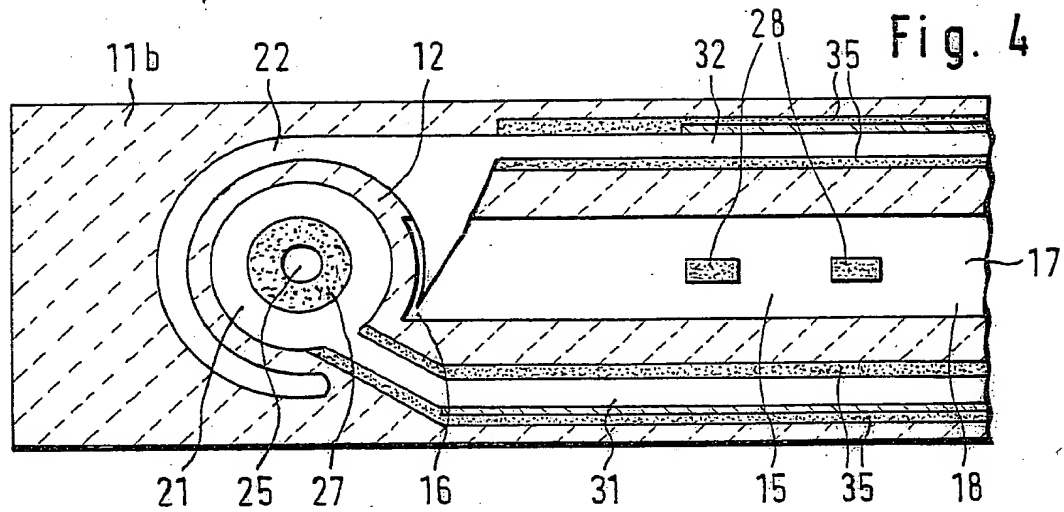


Fig. 5

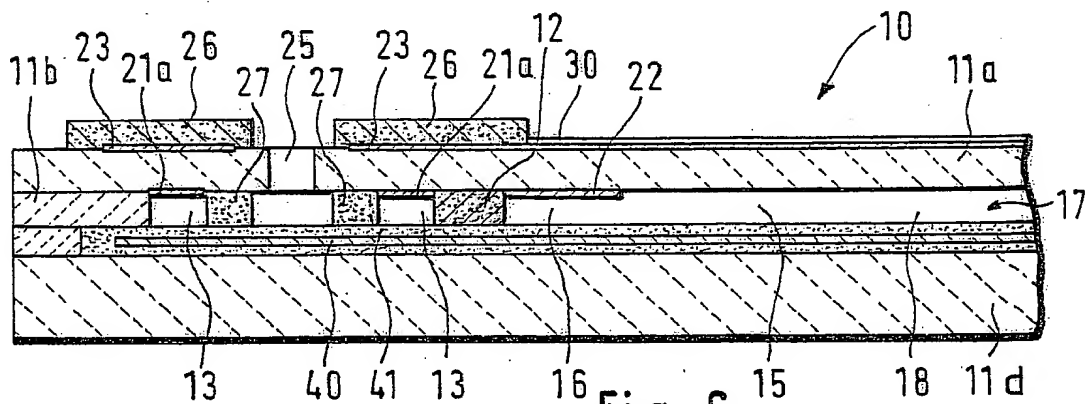


Fig. 6